

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C08F 10/02	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0034736 2004년04월28일
--	------------------------	--------------------------------

(21) 출원번호	10-2004-7003629		
(22) 출원일자	2004년03월11일		
번역문 제출일자	2004년03월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/021513	(87) 국제공개번호	WO 2003/022890
(86) 국제출원출원일자	2002년07월09일	(87) 국제공개일자	2003년03월20일

(30) 우선권주장	60/318,805	2001년09월11일	미국(US)
(71) 출원인	엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드라이브 5200		
(72) 발명자	밍크로버트아이 미국뉴욕주10591 테리타운크레즌트드라이브1416 나우린토마스이 미국뉴저지주08550웨스트원저페린패쓰7 숄츠키케네쓰지 미국뉴저지주08807브리지워터노쓰뷰드라이브688 맥슨키쓰 미국뉴욕주14052이스트오로라필모어애비뉴414 슈레겐베르거산드라디 미국뉴저지주08844힐스보로우호프코트5 쉬로드카프레딕피 미국텍사스주77345킹우드윌로우우드트레일3118		
(74) 대리인	김창세 장성구		

심사청구 : 없음

(54) 폴리올레핀의 제조 방법

요약

흐름 지수, 용융 흐름비, 또는 고분자량 또는 저분자량 성분들의 중량 분율과 같은 목적하는 성질을 갖는, 광범위 또는 이점점 분자량 분포 폴리올레핀을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 본 방법은 메탈로센 성분 및 비-메탈로센 성분을 함유하는 이금속 촉매를 이용하며, 메탈로센 및 비-메탈로센 부분들의 활성은 유기알루미늄 및 개질 메틸알루미늄옥산 조촉매의 비를 조절함으로써 제어된다. 상기 방법은 폴리올레핀이 생성될 때 실시간 기준으로 폴리올레핀의 성질을 모니터링하고 조정할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 폴리오레핀의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 광범위 또는 이점점(bimodal) 분자량 분포를 갖는 폴리오레핀의 제조 방법, 및 상기 폴리오레핀의 고분자량 및 저분자량 중합체 성분들의 상대량을 제어하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

광범위한 분자량 분포('MWD')를 갖는 폴리에틸렌 단독중합체 및 고차 중합체(공중합체, 삼원중합체)는 강하면서 낮은 용융 점도를 갖는 중합체들을 필요로 하는 용도에 사용될 수 있다. 광범위 MWD 중합체중 고분자량 분획이 강도에 기여하고, 저분자량 분획은 낮은 용융 점도에 기여한다.

중합체의 분자량 분포의 한 척도는 해당 중합체에 대한 흐름 지수($I_{2.16}$) 대 용융 지수($I_{2.16}$)의 비인 용융 흐름비(melt flow ratio, 'MFR')이다. MFR 값은 중합체의 분자량 분포를 나타내는 것으로 생각된다: MFR 값이 높을수록 분자량 분포가 광범위하다. 비교적 낮은 MFR 값, 예를 들면, 약 50 미만의 MFR 값을 갖는 중합체는 비교적 좁은 분자량 분포를 갖는다. 비교적 높은 MFR 값, 예를 들면, 약 50보다 높은 MFR 값은 일반적으로 비교적 광범위한 분자량 분포를 나타낸다.

MWD 및 MFR은 중합체, 예를 들면, 필름, 취입 성형, 및 예를 들어, 병 또는 포장재를 제조하기 위한 기타 용도에 종종 사용되는 선형 저밀도 폴리에틸렌('LLDPE') 및 고밀도 폴리에틸렌('HDPE')과 같은 폴리오레핀을 특성화하는데 이용할 수 있다. 일반적으로, 우수한 가공성, 예를 들면, 필름 성형 공정중의 우수한 가공성을 위해서는 광범위한 MWD를 갖는 LLDPE 및 HDPE를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 광범위한 MWD를 갖는 HDPE(예를 들면, 약 0.940 내지 0.965 g/cm³의 밀도)는 취입 성형 용도에서 우수한 가공성을 갖는다.

취입 성형 및 필름 용도에서, 예를 들면, 병, 비닐 봉투 및 파이프를 제조하기 위해 상기 폴리에틸렌을 사용할 수 있다.

광범위 MWD 폴리에틸렌의 제조에 대해 여러 방법이 알려져 있다. 몇몇 방법은 원래 광범위 MWD를 갖는 폴리오레핀을 생성하는 촉매, 전형적으로 크롬-기재 촉매를 이용한다. 이들 촉매는 광범위 MWD를 갖는 폴리오레핀을 생성하므로, 폴리에틸렌 생성은 단일 반응기에서 일어날 수 있다.

광범위 MWD 폴리에틸렌을 제조하는 또 다른 방법은 탠덤형(tandem) 반응기: 차례로 연결된 둘 이상의 반응기를 이용한다. 탠덤형 반응기는 일반적으로 좁은 MWD를 갖는 폴리오레핀을 생성하는 촉매, 예를 들면, 티탄 또는 바나듐을 기재로 하는 촉매를 이용하여 운전된다. 탠덤 시스템의 반응기는 전형적으로 상이한 반응 조건하에서, 예를 들면, 상이한 양의 쇠 전이제를 사용하여 운전되어, 다중점점(multi-modal), 예를 들면, 이점점일 수 있는 광범위한 MWD를 갖는 폴리오레핀을 생성한다. 그러나, 다수의 반응기를 이용하면 중합체의 생산 비용이 증가된다. 또한, 생성된 다양한 중량 분획들이 최종 생성물에서 적절히 혼합되지 않을 수 있으며, 이때문에 불량한 용융 및/또는 가공 특성, 예를 들면, 생성물중의 겔과 같은 특성을 갖는 생성물이 초래될 수 있다.

광범위 MWD 폴리에틸렌을 제조하기 위한 또 다른 방법은 이금속 촉매를 이용한다. 상기 방법은 본원에 전체로 참고로 인용된 미국 특허 제 6,001,766 호에 예시되어 있다. 상기 미국 특허 제 6,001,766 호의 촉매는 2개의 전이 금속 화합물: 전이 금속의 사이클로펜타디에닐 착체, 및 전이 금속의 비-메탈로센 유도체를 포함한다. 미국 특허 제 6,001,766 호에서는, 촉매 전구체를 트리알킬알루미늄과 같은 유기알루미늄 화합물, 및 개질된 메틸알루미늄옥산(MMAO)의 혼합물을 포함하는 조촉매로 활성화시킨다. 상기 특허는 이금속 촉매의 상이한 성분들이 상이한 수소 반응을 가져 광범위한 MWD를 야기한다고 개시하고 있지만, 중합체 제조동안 MWD를 제어하는 방법은 개시하거나 제시하고 있지 않다.

광범위 MWD 폴리에틸렌을 제조하기 위해 어떤 방법을 이용하든지, 생성된 중합체는 목적하는 특성을 충족시키는 것이 바람직하다. 따라서, 다른 특성중에서, 폴리에틸렌이 목적 범위 이내의 MWD를 갖는 것이 중요할 수 있다. 그러나, MWD는 여러 이유로 예측 및/또는 제어하기에 어려울 수 있다.

폴리에틸렌 제조동안, 폴리에틸렌의 MWD에 영향을 미치는 고분자량 및 저분자량 중합체 성분의 중량 분율을 제어하기 위한 여러 방법들이 공지되어 있다. 단일 반응기에서 광범위 MWD 폴리에틸렌을 제조하기 위해 이금속 촉매를 이용하는 경우, 예를 들면, 금속-부하 방법을 이용할 수 있다. 금속-부하 방법에서는, 촉매중 금속 성분들의 비를 신중하게 제어함으로써 중량 분율을 조절한다. 금속-부하 방법에서의 어려움은 두 배치의 촉매가 전혀 동일하지 않으며, 중합 공정이 촉매 금속비 이외의 다른 다수의 공정 파라미터를 포함한다는 것이다. 또한, 중합 반응동안 반응기에 유입되는 공급물중의 불순물이 두 금속의 효율에 상이하게 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 금속 비에 대한 완전한 제어가 가능하더라도, 중합체의 중량 분율에 대한 적절한 제어를 보장하지는 못한다.

본원에 전체로 참고로 인용된 미국 특허 제 5,525,678 호는, 중합 반응기에 물 및/또는 이산화탄소를 고분자량(HMW) 및 저분자량(LMW) 중합체 성분들의 중량 분율을 변화시키는데 필요한 수준으로 공급함을 포함하는, 광범위 MWD 폴리에틸렌의 중량 분율을 제어하는 또 다른 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 단일 중합 반응기에서 이금속 촉매를 사용하여 이용하기에 바람직하다. 다른 배경 참조문헌으로는 WO 99/33563 호, 미국 특허 제 5,739,226 호, 및 문헌 [M.L. Britto et al., 'Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene with $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ in Hexane', *POLYMER*, 42, 6355-6361, 2001]이 포함된다.

폴리올레핀에서 MFR, HMW 및 LMW 성분들의 중량 분율, 및 기타 생성물 파라미터를 제어하는 방법에 대한 요구가 존재한다. 상기 방법은 바람직하게는 용이한 제어를 가능하게 함으로써 목적하는 특성을 충족시키는 폴리올레핀의 제조를 촉진할 것이다.

발명의 요약

놀랍게도, 유기알루미늄 성분 및 또 다른 조촉매 성분의 혼합물을 포함하는 조촉매를 메탈로센 성분 및 비-메탈로센 성분을 포함하는 이금속 촉매 전구체와 함께 사용함으로써 메탈로센 및 비-메탈로센 성분들의 상대적 촉매 효율을 조절할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이것은, 유기알루미늄 조촉매, 예를 들면, 트리메틸알루미늄과 같은 트리알킬알루미늄 조촉매가 메탈로센 촉매 전구체(예를 들면, 지르코늄 메탈로센 촉매 전구체)를 상당한 정도로 활성화시키는 것에 대해 알려져 있지 않기 때문에 놀라운 결과이다.

본 발명은 HMW 및 LMW 중합체 성분의 목적 중량 분율을 갖는 폴리올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중합 조건을 변화시켜 제조되는 폴리올레핀의 HMW 및 LMW 중합체 성분들의 중량 분율을 조정하는 방법에 관한 것이다.

한 태양에서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는, 폴리올레핀의 제조 방법을 제공한다: (a) 전이 금속의 비-메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체를 포함하는 촉매 전구체, 및 유기알루미늄 및 개질된 메틸알루미늄옥산 성분을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계; (b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서 올레핀과 접촉시켜 폴리올레핀을 제조하는 단계; (c) 생성된 폴리올레핀의 하나 이상의 생성물 파라미터를 측정하는 단계; 및 (d) 단계 (c)에서 측정된 하나 이상의 생성물 파라미터의 값을 기준으로 유기알루미늄 대 개질된 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계.

또 다른 태양에서, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 폴리올레핀을 제공한다.

임의의 유용한 생성물 파라미터를 이용할 수 있지만, 몇몇 태양에서, 생성물 파라미터는 폴리올레핀의 용융 흐름 속도(예를 들면, 흐름 지수 $I_{21.6}$, 하기에서 보다 상세히 기술함); 폴리올레핀의 중량 분율, 예를 들면, 고분자량 중합체 분율; 및 폴리올레핀의 용융 흐름비(MFR, 예를 들면, $I_{21.6}/I_{2.16}$) 중 하나 이상을 포함한다. 폴리올레핀의 용융 흐름 속도 및 HMW 중합체 성분의 중량 분율은, 흐름 지수가 높을수록 HMW 중합체 성분의 중량 분율이 더 적음을 나타낸다는 점에서 연관된다.

생성물 파라미터가 용융 흐름 속도, 예를 들어, 흐름 지수를 포함하는 경우, 몇몇 태양에서, 생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질된 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 것은 폴리올레핀의 용융 흐름 속도를 목적 용융 흐름 속도와 비교하는 것을 포함한다. 생성물 파라미터가 고분자량 중합체 분율 또는 저분자량 중합체 분율의 중량 분율을 포함하는 경우, 일부 태양에서, 생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 것은 중량 분율을 목적 중량 분율과 비교함을 포함한다. 생성물 파라미터가 용융 흐름비(MFR)를 포함하는 경우, 일부 태양에서, 생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 것은 폴리올레핀의 용융 흐름비를 목적 용융 흐름비와 비교함을 포함한다.

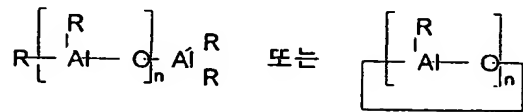
생성물 파라미터가 용융 흐름 속도, 예를 들어, 흐름 지수 $I_{21.6}$ 을 포함하는 경우, 일부 태양에서, 생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 것은 다음 중 하나 이상을 포함한다: (i) 폴리올레핀의 용융 흐름 속도가 목적하는 최대 용융 흐름 속도보다 적은 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키고; (ii) 폴리올레핀의 용융 흐름 속도가 목적하는 최소 용융 흐름 속도보다 큰 경우 유기알루

미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시킨다. 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키면 HMW 성분의 분율이 감소되고, 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시키면 HMW 성분의 분율이 증가된다.

제조, 측정, 및 변화시키는 단계는 각각 1회 이상, 또는 대안적으로 2회 이상 수행한다.

적합한 유기알루미늄 화합물로는 트리알킬알루미늄, 예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄, 및 그의 혼합물이 포함된다.

일부 태양에서, 개질된 메틸알루미늄옥산(MMAO)은 탄소원자수 4 내지 10개의 알칸에 용해되는 하나 이상의 개질 메틸알루미늄옥산을 포함한다. MMAO, 예를 들면, 상업적으로 시판하는 MMAO는 여러 구조 형태를 갖는 것으로 생각되며, 전형적으로 여러가지 관련 화합물들의 혼합물로 제공된다. 이론에 결부되길 바라는 것은 아니지만, MMAO의 두 형태를 하기 화학식으로 나타낼 수 있는 것으로 생각된다:



상기에서, 왼쪽의 화학식은 선형 MMAO를 나타내고, 오른쪽의 화학식은 환형 MMAO를 나타내며; n은 3 내지 100이고; R 그룹은 바람직하게는 3 몰% 이상의 알킬, 알케닐, 또는 메틸 이외의 다른 알킬닐 그룹을 포함한다.

일부 태양에 있어서, 상기 단계 (a)에서 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 몰비는 0.1 내지 50의 범위이다.

이금속 촉매 전구체는 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 및 탄탈 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분을 포함한다.

몇몇 태양에서, 이금속 촉매 전구체는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄의 하나 이상의 메탈로센 화합물을 포함하는 메탈로센 성분을 포함한다. 특정 화합물의 예로는 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(n-부틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(1,3-디메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(펜타메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(인데닐)지르코늄 디클로라이드, 비스(4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 사이클로펜타디에닐지르코늄 트리클로라이드가 포함된다.

일부 태양에서, 올레핀은 80 중량% 이상의 에틸렌-유도 단위를 포함하며, 나머지는 C₃-C₁₀ 알파-올레핀 단위와 같은 알파-올레핀 유도 단위이다.

도면의 간단한 설명

도 1, 2 및 3은 각각 실시예 4, 5 및 6에서 제조한 중합체의 겔 투과 크로마토그래피('GPC') 크로마토그래프이며, 실시예 2에 따라 제조된 촉매 전구체로부터 제조된 폴리에틸렌 MWD에 대한 유기알루미늄:MMAO의 몰비의 영향을 나타낸 것이다.

도 4 및 5는 각각 실시예 7 및 8에서 제조한 중합체의 GPC 크로마토그래프이며, 실시예 3에 따라 제조된 촉매 전구체로부터 제조된 폴리에틸렌 MWD에 대한 유기알루미늄:MMAO의 몰비의 영향을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

본원에 나타난 특정 태양들은 예로서 다만 본 발명의 다양한 태양들을 예시적으로 논의하기 위해 나타난 것이며, 본 발명의 원리 및 개념적 측면들의 가장 유용하고 쉽게 이해되는 설명으로 생각되는 바를 제공하기 위해 나타난 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 세부사항을 본 발명의 기본적 이해에 필요한 것 이상으로 상세하게 나타내지는 않으며, 도면과 함께 나타난 설명은 당해 분야에 숙련된 자에게 본 발명의 여러 형태들이 실제로 어떻게 실현될 수 있는지를 명백하게 한다. 본 출원에서 모든 퍼센트 측정치는 달리 언급하지 않는 한 주어진 샘플 중량 100%를 기준으로 중량 기준으로 측정된 것이다. 따라서, 예를 들면, 30%는 샘플 매 100 중량부의 30 중량부를 나타낸다.

달리 언급하지 않는 한, 화합물 또는 성분에 대한 언급은 화합물 또는 성분 자체 뿐 아니라, 다른 화합물 또는 성분들과의 혼합물, 예를 들면, 화합물들의 혼합물도 포함한다.

또한, 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터를 상한치 및 하한치의 리스트로 나타낸 경우, 이것은 범위들을 별도로 나타내는지 여부에 관계없이, 상한치 및 하한치의 임의의 쌍으로부터 구성된 모든 범위를 특정하게 개시하는 것으로 이해해야 한다.

한 태양에서, 본 발명은 중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌으로 대표되는 폴리올레핀을 수득하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서, 중합체는 올레핀 단량체, 예를 들어, 에틸렌(아마도 다른 단량체와 함께)을 중합 조건하에서 개질 메틸알루미늄옥산(MMAO) 화합물 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 조촉매로 활성화된 촉매 전구체와 접촉시켜 제조한다. 하기에서 논의하는 바와 같이, 중합 공정동안 MMAO 대 유기알루미늄 성분의 몰비를 조절함으로써 생성되는 중합체의 하나 이상의 공정 파라미터를 제어한다. 놀랍게도, 각 조촉매 성분의 알루미늄 함량을 기준으로, 조촉매의 MMAO 대 유기알루미늄 성분의 몰비를 조절함으로써 HMW 대 LMW 중합체 분획의 상대 비율 및 중합체의 용융 흐름 성질을 조절하는 것이 가능한 것으로 밝혀졌다.

또 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한, 폴리올레핀 제조를 위한 촉매에 관한 것이다. 촉매는 조촉매로 활성화된 이금속 촉매 전구체, 예를 들면, 메탈로센 및 비-메탈로센 성분을 포함하는 촉매 전구체를 포함한다. 사용시, 비-메탈로센 성분은 비교적 높은 평균 분자량(HMW)을 갖는 중합체를 제공하고, 메탈로센 성분은 비교적 낮은 평균 분자량(LMW)을 갖는 중합체를 제공한다. 그러므로, 본 발명의 촉매는 HMW 및 LMW 중합체 분율에 기인하는 광범위 또는 이점점 분자량 분포를 갖는 중합체를 생성한다.

촉매 전구체의 활성화는 촉매 전구체를 이금속 촉매 전구체의 두 성분 모두를 활성화시킬 수 있는 조촉매와 접촉시킴으로써 이루어진다. 몇몇 태양에서, 조촉매는 유기알루미늄 및 MMAO 성분을 둘 다 포함한다. 조촉매가 유기알루미늄 및 MMAO 성분 둘 다를 포함하는 경우, 조촉매 성분은 임의의 순서로, 즉, 동시에, 또는 유기알루미늄 성분을 먼저, 또는 MMAO 성분을 먼저 첨가할 수 있다. 첨가 순서 및 타이밍은 유기알루미늄 및 MMAO 성분이 둘 다 중합 조건하에서 촉매(또는 그의 전구체)와 함께 존재하는 한 중요하지 않다.

생성될 중합체가 폴리에틸렌인 경우, 촉매 전구체를 중합 조건하에서 조촉매 및 에틸렌(및 임의로 하나 이상의 α -올레핀 공단량체)와 접촉시켜 중합체를 수득한다. 그러나, 중합 공정이 완료되기 전에, 예를 들면, 반응 용기로부터 회수된 중합체의 샘플을 시험함으로써, 중합체의 하나 이상의 공정 파라미터를 측정한다. 측정된 공정 파라미터 또는 파라미터들의 값을 기준으로, 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분의 비를 변화시킨 다음, 중합 반응을 계속 진행시킨다. 경우에 따라, 하나 이상의 공정 파라미터를 측정하고 조촉매 비를 변화시키는 것을 1회 이상 더 반복할 수 있다.

언급했듯이, 본 발명의 촉매 조성물 및 방법을 이용하여 제조된 중합체는 광범위 또는 이점점 분자량 분포(MWD)를 나타낸다. 중합체의 제어가능한 특성을 나타내는 어떤 공정 파라미터도 이용할 수 있다. 일부 태양에서, 공정 파라미터는 중합체의 HMW 또는 LMW 분율을 나타내거나(반드시 그의 직접적인 척도는 아닐지라도), 또는 중합체의 MWD를 나타낸다.

용융 흐름비(MFR)는 분자량 분포의 간접적 척도이다. 'MFR'이란 용어는 일반적으로 $I_{21.6} / I_{2.16}$ 의 비를 말하는 것으로, 여기서 $I_{21.6}$ 은 ASTM D-1238 조건 F에 따라 측정된 중합체의 '흐름 지수' 또는 용융 흐름 속도이고, $I_{2.16}$ 은 ASTM D-1238 조건 E에 따라 측정된 중합체의 '용융 지수' 또는 용융 흐름 속도이다. 두 지수의 비, MFR은 분자량 분포의 폭을 나타낼 수 있으며, 더 큰 MFR 값은 종종 더 광범위한 MWD를 나타낸다.

MFR의 상기 정의($I_{21.6} / I_{2.16}$)가 가장 일반적이지만, 'MFR'은 일반적으로 높은 하중(분자) 대 낮은 하중(분모)에서 측정된 용융 흐름 속도의 비를 나타내기 위해 사용될 수 있다. 본원에서 MFR은 $21.6 \text{ kg}(I_{21.6}, \text{흐름 지수})$ 및 $2.16 \text{ kg}(I_{2.16}, \text{용융 지수})$ 의 하중에서 측정된 특정 용융 흐름 속도를 이용하여 논의되지만; 경우에 따라, 설명한 바와 같이 다른 용융 흐름 속도의 비도 이용할 수 있음을 주지해야 한다.

중량 평균 분자량, M_w 및 수평균 분자량, M_n 은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로도 또한 알려진 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 상기 기술은 다공성 비드로 충전된 컬럼, 용출 용매, 및 상이한 크기의 중합체 분자를 분리하기 위한 검출기를 포함하는 기기를 이용한다. 전형적인 측정시, 사용되는 GPC 기기는 145°C 에서 운전되는 울트라스티로(ultrastyro) 겔 컬럼이 장착된 워터스(Waters) 크로마토그래프이다. 사용되는 용출 용매는 트리클로로벤젠이다. 컬럼은 분자량을 정확하게 알고 있는 16개의 폴리스티렌 표준물을 이용하여 보정한다. 시험한 중합체의 체류 부피에 대한 표준물로부터 수득된 폴리스티렌 체류 부피의 상관관계로부터 중합체 분자량을 얻는다. 평균 분자량 M 은 하기 수학적식으로부터 계산할 수 있다:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

상기에서, N_i 는 분자량 M_i 를 갖는 분자의 수이다. n 이 0인 경우, M 은 수평균 분자량 M_n 이다. n 이 1인 경우, M 은 중량평균 분자량 M_w 이다. n 이 2인 경우, M 은 Z-평균 분자량 M_z 이다. 바람직한 MWD 함수(예를 들면, M_w/M_n 또는 M_z/M_w)는 상응하는 M 값들의 비이다. M 및 MWD의 측정은 당해 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌 [Slade, P.E., Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, 287-368, 1975; Rodriguez, F., *Principles of Polymer Systems*, 3rd ed., Hemisphere Pub. Corp., NY, 155-160, 1989]; 미국 특허 제 4,540,753 호; 문헌 [Verstrate et al., *Macromolecules*, vol. 21, 3360, 1988] 및 여기에 인용된 참조문헌들에 보다 상세히 논의되어 있다.

비교적 고분자량 중합체 성분의 중량 분율은 전체 GPC 크로마토그래프 아래의 면적에 대해 겔 투과 크로마토그래피('GPC') 크로마토그래프로부터 수득된 HMW 부분 아래 면적을 계산함으로써 측정할 수 있다(또한, 미국 특허 제 5,539,076 호 및 그에 인용된 참조문헌을 참조하시오). 상기 중량 분율은 고분자량 및 저분자량 중합체 성분들의 합을 기준으로 하므로, 다음과 같다:

$$X_{HMW} = 1 - X_{LMW}$$

상기에서, X_{HMW} 및 X_{LMW} 는 각각 고분자량 및 저분자량 중합체 성분의 중량 분율이다. 그러므로, X_{HMW} 를 측정하는 것은 자동적으로 X_{LMW} 를 측정하는 것이며 그 반대도 마찬가지이고, 측정된 X_{HMW} 를 목적 X_{HMW} 와 비교하는 것은 또한 반드시 $1 - X_{HMW}$ (즉, X_{LMW})를 $1 -$ 목적 X_{HMW} 와 비교하는 것임을 주지해야 한다.

일반적으로, 용융 흐름 속도의 측정이 용이하고 빠르기 때문에, 흐름 지수($I_{21.6}$)와 같은 용융 흐름 속도가 편리한 공정 파라미터이다. GPC는, 본 발명에서는 또한 유용하지만, 일반적으로 GPC 측정에 시간, 어려움 및 비용이 비교적 더 많이 소요되기 때문에 덜 바람직하다.

본 발명 방법의 예시적인 한 예로서, 특정 용도에 대해 목적 흐름 지수 $I_{21.6}$ 을 선택한다고 가정한다. 촉매 전구체(하기에서 보다 상세히 논의함)를 선택한다. 기체상 중합 조건하에서, 촉매 전구체를 단량체 또는 단량체들로 활성화시키고 그와 접촉시켜(반드시 상기 순서는 아님) 중합을 개시한다. 층이 약 1회전하는 동안 중합을 진행시킨 후, 약 100g의 중합체 샘플을 반응기로부터 회수하고, 중합체의 흐름 지수를 측정한다. 측정된 흐름 지수가 목표 값보다 높다면, LMW 중합체 성분의 중량 분율을 감소시키는 것이 바람직하다. 따라서, 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분의 비를 감소시키고, 반응을 진행한다.

다른 한편으로, 흐름 지수가 목표 값보다 낮은 경우, LMW 중합체 성분의 중량 분율을 증가시키는 것이 바람직하다. 따라서, 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분의 비를 증가시키고 반응을 진행한다. 중합을 진행시키고, 흐름 지수와 같은 생성물 파라미터를 측정하고, 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분 비를 조정하는 과정을 설명한 바와 같이 반복하여 중합체 파라미터의 '실시간' 제어를 제공할 수 있다.

MFR을 생성물 파라미터로 이용하는 경우, MFR은 초기에 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분 몰 비의 증가에 따라 증가할 것이지만(MWD가 넓어질 것이지만), 상기 비가 더 증가함에 따라, MFR은 전형적으로 최대치를 지나 감소하기 시작할 것이다. 이론에 결부되길 바라는 것은 아니지만, 이것은 메탈로센 촉매의 효율이 증가하여 결국 비-메탈로센 촉매 성분에 비해 우세하게 되기 때문인 것으로 생각된다. MFR이 감소(초기 증가 후에)하기 시작한 후에도, LMW 중합체 성분의 중량 분율, 및 흐름 지수와 같은 용융 흐름 속도는 둘 다 계속 증가할 것이다. 따라서, 일부 태양에서, MFR은 용융 흐름 속도 또는 고분자량 또는 저분자량 중량 분율과 같은 하나 이상의 추가 생성물 파라미터와 함께 생성물 파라미터로 이용된다.

당해 분야에 숙련된 자라면 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분의 비는 어느 한 성분 또는 두 성분 모두의 양을 변화시킴으로써 달라질 수 있음을 인지할 것이다. 상기 비를 조정하는 또 다른 방법은 간단히 추가량의 어느 한 조촉매 성분을 반응 용기에 첨가하는 것이다. 당해 분야에 숙련된 자라면 다른 방법들 및 조합에 의해 상기 비를 변화시킬 수 있음을 인지할 것이다.

촉매 전구체는 비-메탈로센 성분, 예를 들면, Ti를 포함하는 성분, 및 메탈로센 성분, 예를 들면, Zr을 포함하는 성분을 임의로 메틸알루미늄옥산(MAO)을 첨가하면서 혼합한 후, 임의로 촉매 전구체를 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 적합한 촉매 전구체로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 개시된 것들이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.

비-메탈로센 성분이 티탄을 포함하는 경우, 티탄 성분은 임의의 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타난 티탄 성분 및 방법에 의해 수득할 수 있다. 한 태양에서, Ti 성분은 실리카를 알킬 마그네슘 화합물

에 이어 알콜, 및 이어서 티탄 화합물과 차례로 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매 전구체를 제조하기 위한 담체 물질로는 고품의 다공성 담체 물질이 포함되며, 본원에 전체로 참고로 인용된 미국 특허 제 4,173,547 호에 개시된 담체 물질이 포함될 수 있다. 상기 담체 물질로는 금속 산화물, 수산화물, 할로겐화물 또는 기타 금속염, 예를 들면, 황산염, 탄산염, 인산염, 규산염 및 그의 혼합물이 포함되나 이로 한정되는 것은 아니며, 무정형이거나 결정성일 수 있다. 몇몇 적합한 담체 물질로는 실리카, 알루미늄 및 그의 혼합물이 포함된다. 담체 물질 입자는 임의의 형태, 예를 들면, 분무 건조된 실리카와 같이 대략 구형의 형태를 가질 수 있다.

담체 물질은 입자일 수 있으며, 상기 입자의 최적 크기는 당해 분야에 숙련된 자에 의해 용이하게 설정될 수 있다. 너무 거친 담체 물질은 중합체 분말의 경우 낮은 벌크 밀도와 같은 불리한 결과를 야기할 수 있다. 특정 태양에서, 담체 물질은 250 μm 미만, 또는 200 μm 미만, 또는 80 μm 미만의 평균 직경을 갖는 입자일 수 있다. 담체 물질 입자 크기에 대한 하한치는 제조 비용과 같은 실질적인 고려사항에 의해서만 제한된다. 전형적인 담체 물질은 0.1 μm 보다 크거나, 5 μm 보다 크거나, 또는 10 μm 보다 큰 평균 직경을 갖는 입자일 수 있다.

다공성은 담체 물질의 표면적을 증가시키고 이것은 차례로 보다 많은 반응 위치를 제공하기 때문에 담체 물질은 다공성일 수 있다. 비표면적은 본원에 전체로 참고로 인용된 문헌 [British Standards BS 4359, volume 1, 1969]에 따라 측정할 수 있다. 일부 태양에서, 담체 물질의 비표면적은 3 m^2/g 보다 크거나, 50 m^2/g 보다 크거나, 150 m^2/g 보다 크거나, 또는 약 300 m^2/g 보다 크다. 담체 물질의 비표면적에 대한 특정 상한치는 없지만, 이용가능한 생성물은 일반적으로 약 1500 m^2/g 미만의 비표면적을 갖는다.

담체 물질의 내부 다공성은 기공 부피 대 물질 중량의 비로 나타낼 수 있으며, 본원에 전체로 참고로 인용된 문헌 [Brunauer et al., *Journal of the American Chemical Society*, 60, 209-319, 1938]에 기술된 바와 같은 BET 기술에 의해 측정할 수 있다. 일부 태양에서 담체 물질의 내부 다공성은 0.2 cm^3/g 보다 크거나 또는 0.6 cm^3/g 보다 크며, 실질적인 문제로서 입자 크기에 의해 약 5 cm^3/g 까지 제한되는 담체 물질의 내부 다공성에 대한 바람직한 상한치는 없다.

적합한 담체 물질의 예로는 실리카, 예를 들면, 무정형 실리카, 특히 고 표면적의 무정형 실리카가 포함된다. 상기 담체 물질은 여러 공급원으로부터 상업적으로 시판하며, 데이비슨 케미칼 디비전 오브 더블유. 알. 그레이스 앤드 캄파니(Davison Chemical Division of W. R. Grace and Company)에서 공급되는 데이비슨(Davison) 952 또는 데이비슨 955 등급의 실리카(300 m^2/g 의 표면적 및 1.65 cm^3/g 의 기공 부피) 및 아이네오스 실리카(Ineos Silicas)로부터의 ES70 실리카가 포함된다.

본 발명의 촉매 및 촉매 전구체를 수득하는데 사용되는 유기금속 화합물은 물과 반응할 수 있기 때문에, 사용되는 담체 물질은 일반적으로 실질적으로 건조하다. 물리적으로 담체 물질에 결합되는 물은 본 발명의 촉매 전구체를 생성하기 전에, 예를 들면, 소성에 의해 제거할 수 있다.

대표적인 소성된 담체 물질은 100 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높거나, 150 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높거나 또는 200 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서 소성된 담체 물질일 수 있다. 담체 물질의 소결을 피하기 위해, 소성은 담체 물질의 소결 온도 미만의 온도에서 수행할 수 있다. 실리카와 같은 담체 물질의 소성은 900 $^{\circ}\text{C}$ 미만, 또는 850 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 온도에서 수행하는 것이 편리하다.

본 발명에 사용하기 위한 촉매 전구체를 제조할 때 임의의 유기마그네슘 화합물을 사용할 수 있다. 몇몇 적합한 유기마그네슘 화합물로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타난 것들이 포함된다. 본 발명에 사용되는 유기마그네슘 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 디알킬-마그네슘 화합물, 예를 들면, 화학식 $\text{R}^2_m\text{MgR}^3_n$ (여기서, R^2 및 R^3 는 독립적으로 선택된, 직쇄이거나 분지되거나 환형일 수 있는 지방족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 그룹 또는 그의 혼합물이고; m 은 2 또는 1이고, $m+n$ 은 2이다)의 화합물을 포함한다. 일부 태양에서, R^2 및 R^3 는 각각 2개 이상의 탄소원자 또는 4개 이상의 탄소원자를 갖는다. 몇몇 태양에서, R^2 및 R^3 는 각각 12개 이하의 탄소원자, 또는 8개 이하의 탄소원자를 갖는다. 대표적인 디알킬마그네슘 화합물로는 n -부틸에틸마그네슘, 디부틸마그네슘, 디- n -헥실마그네슘 및 n -부틸- n -옥틸마그네슘이 포함된다.

당해 분야에 숙련된 자라면 유기마그네슘 화합물(및 본원에 개시된 다른 화합물)이 하나보다 많은 화학식의 혼합물일 수 있음을 인지할 것이다. 예를 들면, 디부틸마그네슘 또는 DBM(노스 캐롤라이나주 가스토포니아 소재의 FMC에서 시판)은 n -부틸 마그네슘, 2급-부틸 마그네슘 및 n -옥틸 마그네슘의 혼합물을 포함하는 것으로 이해해야 한다. 또한, 액조 노벨(Akzo Nobel, 일리노이주 시카고 소재)에서 시판하는 일부 유기마그네슘 화합물은 일부 알루미늄 알킬을 함유할 수도 있는 것으로 생각된다.

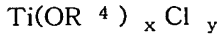
본 발명에 따른 촉매 전구체를 제조할 때 일반적으로 화학식 R^1OH 의 임의의 알콜을 사용할 수 있다. 바람직한 알콜은 마그네슘 원자상의 알킬 그룹을 치환시킬 수 있는 $\text{R}^1\text{O}-$ 그룹을 갖는다. 촉매 전구체 합성에서 알콜 혼입 단계는, 상기 단계없이 제조된 촉매에 비해, 보다 활성이고, 비-메탈로센 화합물의 전이 금속을 덜 필요로 하고, 촉매중 메탈

로센 성분의 성능을 방해하지 않는 촉매를 생성한다.

R¹ 그룹은 하나 이상의 탄소원자 또는 2개 이상의 탄소원자 또는 4개 이상의 탄소원자를 함유한다. 일부 태양에서, R¹ 그룹은 12개 이하의 탄소원자 또는 8개 이하의 탄소원자를 함유할 수 있다. 적합한 알콜로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 1-부탄올, 이소부탄올, n-옥탄올, 도데칸올 및 4-에틸 데칸올이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.

전이 금속의 비-메탈로센 성분은 하나 이상의 4족 또는 5족 전이 금속 화합물, 예를 들면, 티탄 및 바나듐을 포함한다. 적합한 비-메탈로센 성분으로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타낸 것들이 포함된다.

티탄 비-메탈로센 화합물을 사용하는 경우, 타탄 화합물은 다음 화학식을 갖는 화합물일 수 있다:



상기에서, R⁴는 각각 독립적으로 선택된, 직쇄이거나 분지되거나 또는 그의 조합일 수 있는 C₂-C₁₀ 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 그룹이고; y는 1 이상이고; x+y는 티탄의 원자가, 즉, 2, 3 또는 4이다. 적합한 티탄 화합물로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타낸 것들이 포함된다.

상기 화합물의 비제한적인 예로는 티탄 할라이드, 예를 들면, 티탄 테트라클로라이드, 티탄 알콕사이드(여기서, 알콕사이드 잔기는 2 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬 라디칼을 함유한다) 및 그의 혼합물이 포함된다. TiCl₄는, 예를 들면, 액조-노벨(Akzo-Nobel) 및 알드리치(Aldrich)를 포함한 다수의 공급처로부터 구입할 수 있다.

예시적으로, 적합한 티탄 성분은 다음과 같이 제조할 수 있다. 질소 흐름하에 약 600 °C에서 약 4 시간동안 소성시킨 실리카, 예를 들면, 데이비스 등급 955 실리카를 이소펜탄, 이소헥산, 헵탄 등과 같은 지방족 탄화수소에 슬러리화시킨다. 이어서, 실리카 슬러리를 교반하면서 약 50 내지 55 °C로 가열한다. 약 50 내지 55 °C에서, 디부틸마그네슘(DBM)과 같은 유기마그네슘; 1-부탄올과 같은 알콜, 및 TiCl₄와 같은 티탄 화합물을 연속적으로 슬러리와 혼합한다. 각각의 시약을 첨가한 후, 혼합물을 약 1 시간동안 교반한다. 최종적으로, 약 50 °C에서 질소 흐름하에 액체 상을 제거하여 자유-유동성 분말을 수득한다.

본원에 전체로 참고로 인용된 미국 특허 제 5,336,652 호에 예시된 바와 같이, 유기마그네슘 화합물의 양은 담체중에 촉매 효과량의 티탄을 혼입시키기 위해 담체, 첨가된 알콜 및 4원자가의 티탄 화합물과 반응하기에 충분할 수 있다. 유기마그네슘의 양은 일반적으로 0.2 밀리몰/g보다 크거나 0.4 밀리몰/g보다 크거나 또는 0.5 밀리몰/g보다 크며, 이때 유기마그네슘 화합물의 양은 밀리몰 Mg/g 담체 물질로 나타낸다. 물리적 또는 화학적으로 지지체에 침착될 양보다 많은 유기마그네슘 화합물을 첨가하지 않는 것이 바람직한데, 그 이유는 액체 상중의 임의 과량의 유기마그네슘 화합물은 촉매 합성에 사용된 다른 화학물질과 반응하여 이들을 지지체 외부에 침전시킬 수 있기 때문이다. 유기마그네슘 화합물의 양은 일반적으로 3.0 밀리몰/g 미만, 또는 2.2 밀리몰/g 미만, 또는 1.5 밀리몰/g 미만일 것이다.

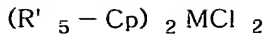
너무 적은 알콜을 사용하는 경우, 알콜에 기인하는 촉매 활성이 한정될 것이다. 따라서, 알콜의 양은 일반적으로 0.5 밀리몰/밀리몰 유기마그네슘보다 크거나, 또는 0.8 밀리몰/밀리몰 유기마그네슘보다 클 것이다. 그러나, 너무 많은 알콜은 다른 잔류 미반응 시약들과 반응할 수 있다. 따라서, 알콜의 양은 일반적으로 2.0 밀리몰/밀리몰 유기마그네슘 미만, 또는 1.5 밀리몰/밀리몰 유기마그네슘 미만일 것이다.

알콜 첨가 후의 반응은 전형적으로 25 °C 초과 또는 40 °C 초과, 및 80 °C 미만 또는 70 °C 미만의 온도에서 수행한다.

티탄은 중합시에 활성 부위로 작용하기 때문에, 티탄 화합물의 양은 충분한 수준의 활성을 얻기 위해 필요한 만큼 충분할 수 있다. 따라서, 티탄 화합물의 양은 일반적으로 0.1 밀리몰/g보다 크거나 0.2 밀리몰/g보다 크거나 또는 0.3 밀리몰/g보다 클 것이며, 이때 티탄 화합물의 양은 Ti 밀리몰/담체 물질 g으로 나타낸다. 다른 한편으로, 너무 많은 티탄 화합물은 과량이 낭비되고 또한 다른 잔류 미반응 시약과 반응할 수 있기 때문에 해로울 수 있다. 게다가, 중합체 중 고수준의 Ti는 중합체 성질에 불리한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 티탄 화합물의 양은 일반적으로 4.5 밀리몰/g 미만, 또는 2.5 밀리몰/g 미만, 또는 1.5 밀리몰/g 미만일 것이다.

전이 금속의 메탈로센 성분에는 4족 전이금속 화합물, 예를 들면, 지르코늄, 티탄 및 하프늄, 바람직하게는 지르코늄의 메탈로센 화합물이 포함된다. 적합한 메탈로센 성분으로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타낸 것들이 포함된다.

메탈로센 화합물은 임의의 공지된 방법에 의해 수득할 수 있다. 일부 태양에서, 메탈로센 성분은 트리알킬알루미늄을 하기 화학식의 4족 전이 금속 화합물과 반응시켜 수득한다:



상기에서, M은 4족 전이 금속이고, Cp는 사이클로펜타디에닐 그룹을 나타내며, R'는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬이다. 사이클로펜타디에닐 그룹은 비치환되거나(R'는 각각 수소이다) 또는 치환될(하나 이상의 R'는 수소가 아니다) 수 있다. 또한, 2개의 R'-Cp 그룹은 독립적으로 선택될 수 있으며 서로 동일할 필요는 없다. 메탈로센 화합물들의 혼합물도 또한 사용할 수 있다. 트리알킬알루미늄 화합물로는 화학식 R'₃Al(여기서, R'는 C₁-C₁₀ 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 이소부틸, n-옥틸 등이다)의 화합물이 포함된다. 트리알킬알루미늄 화합물들의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

당해 분야에 숙련된 자는 다양한 방법으로 본 발명에 따라 사용하기 위한 메탈로센 성분을 수득할 수 있다. 예시적으로, Zr 성분은 (R'₅-Cp)₂ZrCl₂를 주위 온도에서 탄화수소 용매중에서 R'₃Al과 반응시켜 제조할 수 있다.

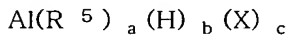
한 태양에서, 메탈로센 성분을 비-메탈로센 성분과 접촉시키기 전에, 메탈로센 성분을 미국 특허 제 6,001,766 호에 나타난 바와 같이 알킬알루미늄 화합물, 예를 들어, 트리알킬알루미늄과 접촉시킨다.

메탈로센 및 비-메탈로센 성분은 임의의 방법으로 혼합한다. 예를 들면, 메탈로센 성분의 반응 생성물 용액을 50 내지 55 °C에서 지방족 탄화수소 중의 비-메탈로센 성분의 슬러리와 혼합할 수 있으며, 이어서 혼합물을 약 1 시간동안 교반한다.

이금속 촉매 전구체의 제조시에, 임의로 톨루엔과 같은 용매에 용해시킨 MAO를 임의로 메탈로센 및 비-메탈로센 성분과 혼합하고, 혼합물을 50 내지 55 °C에서 약 1 시간동안 교반한다. MAO의 첨가는 메탈로센 성분이 비치환된 사이클로펜타디에닐 그룹(R이 수소이다)을 포함하는 경우 특히 적합하다. 그 다음, 예를 들면, 약 50 °C에서 질소 흐름 하에 액체 상을 제거하여 촉매 전구체를 수득할 수 있으며, 상기 촉매 전구체는 자유-유동성 분말인 것이 바람직하다.

촉매 전구체의 활성화는 중합 반응 용기에 도입하기 전에 또는 중합 반응 용기에서 수행될 수 있다.

유기알루미늄 성분은 미국 특허 제 6,001,766 호에 기술된 바와 같이 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 특정 조촉매로는 하기 화학식을 갖는 유기알루미늄 화합물이 포함된다:



상기에서, R⁵는 하기에 기술하는 바와 같은 유기 라디칼이고; X는 할라이드이고; a는 1 내지 3의 정수이고; a+b+c는 3이다. R⁵ 그룹은 독립적으로 선택된, 직쇄이거나 분지될 수 있고 포화되거나 불포화될 수 있는 알킬 또는 알콕시 그룹이다. R⁵ 그룹은 바람직하게는 30개 이하의 탄소, 또는 10개 이하의 탄소원자를 함유한다. 상기 화학식을 갖는 적합한 화합물의 비제한적인 예로는 트리알킬알루미늄 화합물, 예를 들면, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 디이소부틸헥실알루미늄 및 이소부틸디헥실알루미늄; 알킬알루미늄 하이드라이드, 예를 들면, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 디헥실알루미늄 하이드라이드; 알킬알콕시 유기알루미늄 화합물; 및 할로겐-함유 유기알루미늄 화합물, 예를 들면, 디에틸알루미늄 클로라이드 및 디이소부틸알루미늄 클로라이드가 포함된다.

트리에틸알루미늄도 또한 사용할 수 있지만, H₂가 트리에틸알루미늄에 강한 독성을 가지므로 H₂를 쇠 전이제로 사용하는 경우 트리에틸알루미늄을 사용하는 것은 덜 적합하다.

본 발명에 유용한 MMAO(개질된 메틸알루미늄옥산) 성분으로는 미국 특허 제 6,001,766 호에 개시된 MMAO가 포함되며, 상기 특허에서 이들은 일반적으로 '알킬알루미늄옥산' 또는 보다 특허는 '개질 메틸알루미늄옥산'으로 언급된다. 일부 태양에서, MMAO는 약 4 내지 10개의 탄소원자를 갖는 지방족 물질(알칸, 알켄 및 알킨)에 적어도 부분적으로 용해되거나 콜로이드성으로 현탁될 수 있다. 개질 그룹으로는 메틸 그룹이 포함될 수 있으며, 바람직하게는 약 2 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬 그룹이 포함된다. MMAO 혼합물, 예를 들면, 선형 및 비-선형(예를 들면, 환형) MMAO를 포함하는 혼합물, 및/또는 여러 올리고머들 중에서 우세한 MMAO의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

MMAO는 파라핀계 용매(이소펜탄, 헥산, 헵탄 등) 중의 8 중량% 이하의 Al 농도로 상업적으로 시판한다. 상기 상업적인 용액 또는 현탁액은 일반적으로 투명하지만, 혼탁성이 성능에 영향을 미치거나 또는 반응기에 MMAO를 공급하는데 어려움을 야기하는 것으로 예상되지는 않는다. 선택된 특정 MMAO에 대해 임의의 임계치가 있어야 되는 것으로 생각되지는 않는다.

임의의 효과량의 조촉매 성분을 본 발명의 방법에 이용할 수 있다. 일반적으로, 유기알루미늄 성분 대 MMAO 성분의 몰비는 각 조촉매 성분의 알루미늄 함량을 기준으로 0.1 내지 50, 또는 0.1 내지 30의 범위일 것이다.

본 발명의 촉매는, 올레핀 중합 또는 공중합 반응에서와 같이, 예를 들면, 유동층, 슬러리 또는 액상 중합을 포함하여 어떠한 유형의 중합 또는 공중합 공정에도 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 중합에 사용된 단량체는 당해 분야에 숙련된 자에 의해 생성될 폴리올레핀의 유형을 기준으로 선택될 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌은 임의로 하나 이상의 고급 올레핀, 예를 들면, 하나 이상의 알파-올레핀의 존재하에 에틸렌을 중합시켜 제조할 수 있다. 적합한 알파-올레핀으로는, 예를 들면, C₃-C₁₀ 알파-올레핀, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 포함된다. 알파-올레핀의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

본 발명의 촉매 및 방법을 이용한 중합 반응에 쇄 전이제로서 수소를 사용할 수 있다. 다른 반응 조건이 동일한 경우, 보다 많은 양의 수소는 중합체의 평균 분자량을 감소시킨다. 수소 대 단량체 비는 중합체의 목적하는 평균 분자량에 따라 달라질 것이며, 각각의 특정 용도에 대해 당해 분야에 숙련된 자에 의해 결정될 수 있다. 목적하는 중합체가 폴리에틸렌 또는 에틸렌 공중합체인 경우, 수소의 양은 일반적으로 에틸렌 몰 당 수소 0 내지 2.0 몰일 것이다.

중합 온도 및 시간은 당해 분야에 숙련된 자에 의해 여러 요인들, 예를 들면, 중합 공정의 유형 및 제조될 중합체 유형을 기준으로 결정될 수 있다.

중합 온도는 허용되는 중합율을 얻기에 충분히 높아야 한다. 일반적으로, 중합 온도는 30 °C보다 높거나, 또는 75 °C보다 높다. 다른 한편으로, 중합 온도는 촉매 또는 중합체의 분해를 야기할 정도로 높지 않아야 한다. 특히 유동층 공정의 경우, 반응 온도는 중합체 입자의 소결을 야기할 정도로 높지 않아야 한다. 일반적으로, 중합 온도는 300 °C 미만, 또는 115 °C 미만, 또는 105 °C 미만이다.

일반적으로 알려진 바와 같이, 폴리올레핀과 같은 중합체는 부분적으로 목적 생성물의 밀도에 의해 결정된 온도에서 중합될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 0.92 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 폴리에틸렌 수지는 전형적으로 60 내지 90 °C의 온도에서 중합한다. 0.92 내지 0.94 g/cm³의 밀도를 갖는 폴리에틸렌 수지는 70 내지 100 °C의 온도에서 중합한다. 약 0.94 g/cm³ 보다 높은 밀도를 갖는 폴리에틸렌 수지는 80 내지 115 °C의 온도에서 중합한다. 상기 온도 및 밀도는 근사치이며 예시의 목적으로만 나타난 것임을 주지해야 한다.

본 발명의 방법에 유동층 반응기를 사용하는 경우, 당해 분야에 숙련된 자라면 적절한 압력 및 기타 반응 조건을 용이하게 결정할 수 있다. 유동층 반응기는 전형적으로 약 1000 psi(7 MPa) 이하의 압력에서 운전되며, 일반적으로 약 350 psi(2 MPa) 미만의 압력에서 운전된다. 전형적으로, 유동층 반응기는 약 150 psi(1 MPa)보다 높은 압력에서 운전된다. 당해 분야에 공지되어 있듯이, 보다 고압에서의 운전은 압력의 증가가 기체의 단위 부피 열 용량을 증가시키기 때문에 열 전달에 유리하다.

일단 촉매 전구체가 활성화되면, 활성화된 촉매는 탈활성화될 때까지 한정된 수명을 갖는다. 당해 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있듯이, 활성화된 촉매의 반감기는 여러 요인들, 예를 들면, 촉매 전구체 및 조촉매의 중, 반응 용기 중 불순물(예를 들면, 물 또는 산소)의 존재, 및 기타 요인들에 따라 달라진다. 중합 반응을 수행하기에 적절한 시간 길이는 당해 분야에 숙련된 자에 의해 각각의 특정 상황에 대해 결정될 수 있다.

본 발명의 촉매 및 방법은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)을 포함하여 폴리에틸렌과 같은 다양한 유형의 폴리올레핀을 제조하는데 이용할 수 있다. LLDPE 수지는 전형적으로 약 0.94 g/cm³ 미만의 밀도를 갖는 반면, HDPE는 전형적으로 약 0.94 g/cm³ 보다 큰 밀도를 갖는다. HDPE는 고비율의 에틸렌 및 단지 소량, 전형적으로 약 1.5 몰% 이하의 고급 올레핀을 갖는 공급원료로부터 제조된다. 공급원료 중 고급 올레핀의 수준이 증가함에 따라, 보다 고급 올레핀이 폴리올레핀에 혼입되어 치밀한 결정성 영역을 형성하는 것을 방해한다. 따라서, 고급 올레핀이 폴리에틸렌의 밀도를 감소시키므로 고급 올레핀을 사용하여 LLDPE를 수득할 수 있다.

당해 분야에 공지되어 있듯이, 고급 알파-올레핀은 에틸렌보다 덜 반응성인 경향이 있으므로, 일반적으로 공급원료 중 그의 몰분율보다 낮은 몰분율로 중합체중에 혼입된다. 또한, 각각의 촉매는 촉매에 특이적인 속도로 고급 올레핀을 혼입시킨다. 이러한 촉매 조성물의 성질은 '고급 알파-올레핀 혼입 성질'이라 부르며, 통상적으로 에틸렌과 주어진 밀도를 갖는 고급 알파-올레핀의 공중합체를 생성하기 위한 중합 공정, 예를 들면, 유동층 반응기 공정에 필요한 고급 알파-올레핀(예를 들면, 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐)의 양을 측정함으로써 측정된다. 특정 촉매 및 고급 올레핀으로부터 목적하는 밀도의 폴리올레핀을 생성하기 위해 공급원료 중 어느 정도 수준의 고급 올레핀이 필요한 지를 결정하는 것은 통상적인 실험상의 문제이다.

상기에서 언급했듯이, 고급 올레핀은 중합체 성질을 조절하기 위해 임의로 단량체 공급원료에 포함된다. 따라서, 본 발명의 촉매 및 방법에 의해 생성된 폴리에틸렌은 폴리에틸렌 단독중합체, 및 폴리에틸렌 공중합체를 포함하며, 이때 '공중합체'란 용어는 삼원중합체 및 고차 중합체를 포함한다. 본 발명의 촉매 및 방법으로 제조된 폴리에틸렌 단독중합체는 전형적으로 HDPE이다. 폴리에틸렌 공중합체 및 고차-중합체는 공급원료로부터 혼입된 고급 올레핀의 양에 따라 HDPE 또는 LLDPE일 수 있다. 폴리에틸렌 공중합체의 특정 예로는 에틸렌/1-부텐 공중합체, 에틸렌/1-헥센

공중합체, 에틸렌/4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌/1-부텐/1-헥센 삼원중합체, 에틸렌/프로필렌/1-헥센 삼원중합체 및 에틸렌/프로필렌/1-부텐 삼원중합체가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.

본 발명의 촉매는 바람직하게는 약 1000 g 폴리올레핀/g 촉매보다 큰 활성을 가지므로, 폴리올레핀을 더 가공하기 전에 탈활성화된 촉매(활성화된 촉매로부터 수득됨)를 제거할 필요가 없다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 폴리올레핀은 일반적으로 탈활성화된 촉매를 포함한다.

실시에

본 발명은, 특히 본 발명의 촉매 전구체 및 촉매의 합성, 및 중합 반응에서 본 발명의 촉매 시스템의 용도 및 평가를 기술하고 있는 하기 실시예로 더욱 예시 될 것이다. 이들 실시예는 비제한적이며 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

달리 언급하지 않는 한, 실시예에 나타난 모든 퍼센트, 부 등은 중량 기준이다.

실시에 1: 티탄 성분의 제조

600 °C에서 질소 흐름하에 4 시간동안 소성시킨 데이비스 등급의 955 실리카(6.00 g)를 슐랭크(Schlenk) 플라스크에 넣었다. 이어서, 이소헥산(약 100 ml)을 플라스크에 가하고, 플라스크를 오일욕(55 °C)에 넣었다. 디부틸마그네슘(DBM)(4.32 밀리몰)을 55 °C에서 교반된 실리카 슬러리에 가하고, 1 시간동안 교반을 지속하였다. 그 다음, 1-부탄올(4.10 밀리몰)을 55 °C에서 가하고 혼합물을 1 시간동안 교반하였다. 마지막으로, $TiCl_4$ (2.592 밀리몰)를 55 °C에서 반응 매질에 가하고 1 시간동안 교반을 지속하였다. 질소 흐름하에 증발시켜 액체상을 제거하여 자유-유동성 분말을 수득하였다.

실시에 2: 촉매 전구체의 제조

실시에 1에 따라 제조된 분말(2.00 g)을 이소헥산(약 50 ml)에 재슬러리화시키고, 슬러리를 50 °C로 가열하였다. 헵탄(약 1 ml) 중의 트리이소부틸알루미늄(0.80 밀리몰)을 Cp_2ZrCl_2 (0.056 밀리몰, 0.0164 g)와 반응시켜 Zr 착체를 제조하였다. 헵탄 중의 Zr 착체의 용액을 슬러리에 가하였다.

약 50 °C에서 약 1 시간동안 혼합물을 교반한 후, 질소 흐름하에 증발시켜 액체 상을 제거하여 자유-유동성 분말을 수득하였다. Ti 및 Zr의 중량%는 각각 1.63 및 0.23인 것으로 나타났다.

실시에 3: 촉매 전구체의 제조

실시에 1에 따라 제조된 분말(2.00 g)을 이소헥산(약 50 ml)에 재슬러리화시키고, 슬러리를 50 °C로 가열하였다. 헵탄(약 0.5 ml) 중의 트리에틸알루미늄(0.80 밀리몰)을 톨루엔 중의 Cp_2ZrCl_2 (0.108 밀리몰, 0.0316 g)와 반응시켜 Zr 착체를 제조하였다. Zr 착체의 용액을 슬러리에 가하였다.

약 50 °C에서 약 1 시간동안 혼합물을 교반한 후, 톨루엔 중의 MAO(3.00 밀리몰)를 슬러리에 가하였다. 혼합물을 약 50 °C에서 약 1 시간 이상 교반한 후, 질소 흐름하에 증발시켜 액체 상을 제거하여 자유-유동성 분말을 수득하였다. Ti 및 Zr의 중량%는 각각 1.53 및 0.42인 것으로 나타났다.

실시에 4 내지 8: 중합 반응

슬러리 중합 반응에 이금속 촉매 전구체, 및 TMA(트리메틸알루미늄)와 MMAO의 조촉매 혼합물을 사용하여 에틸렌/1-헥센 공중합체를 제조하였다. 한 예를 하기에 나타낸다.

자기-구동 임펠러 교반기가 장착된 1.6ℓ 스테인리스 스틸 오토클레이브에 50 °C에서 느린 질소 퍼지하에 헵탄(750 ml) 및 1-헥센(30 ml)을 채운 다음, TMA 및 MMAO를 가하였다. 반응기 배기구를 닫고, 교반 속도를 1000 rpm으로 증가시키고, 온도를 95 °C로 증가시켰다. 내부 압력을 수소로 12 psi(83 kPa)로 상승시킨 다음 에틸렌을 도입하여 전체 압력을 204 내지 211 psig(1.41 내지 1.45 MPa)로 유지하였다. 다음으로, 온도를 85 °C로 감소시키고, 20.0 내지 30.0 mg의 이금속 촉매 전구체를 에틸렌 초과압력하에 반응기에 도입하고, 온도를 증가시키고 95 °C에서 유지하였다. 중합 반응을 1 시간동안 수행한 다음, 에틸렌 공급을 중단하였다. 반응기를 주위 온도로 냉각하고 폴리에틸렌을 수거하였다.

실시에 2 및 3의 촉매 전구체를 이용한 슬러리 중합 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	촉매 전구체	촉매 혼합물 TMA(밀리몰Al):MMAO(밀리몰Al)	생산성 (g/g · hr)	I _{21.6} (g/10분)	X _{HMW}
4	실시예 2	TMA(0):MMAO(2.4)	5110	3.7	0.93
5	실시예 2	TMA(1.2):MMAO(2.4)	6030	8.2	0.69
6	실시예 2	TMA(2.4):MMAO(2.4)	6890	18.7	0.59
7	실시예 3	TMA(0):MMAO(2.0)	3530	3.9	0.88
8	실시예 3	TMA(2.0):MMAO(2.0)	7010	26.6	0.59

X_{HMW}는 GPC 데이터의 디컨벌루션(deconvolution)을 기준으로 평가한 HMW 중합체 성분의 중량 분율이다. 실시예 4 내지 8의 중합체에 대한 GPC 크로마토그래프는 각각 도 1 내지 5에 나타내었다.

슬러리 데이터는 해당 MMAO 하중(2.4 또는 2.0 밀리몰)에서 조촉매 혼합물 중 TMA의 양을 0 내지 1.2에서 2.0 내지 2.4 밀리몰로 증가시킨 결과 보다 높은 Zr 효율을 나타내는 높은 흐름 지수 및 낮은 X_{HMW}를 갖는 수지가 생성되었다. 표 1의 촉매 시스템에 대해 계산된 Zr 및 Ti 효율은 표 2에 나타내었다. 효율은 금속(Zr 또는 Ti) g 당 폴리에틸렌 kg의 단위로 나타내었다.

[표 2]

실시예	촉매 전구체	촉매 혼합물 TMA(밀리몰Al):MMAO(밀리몰Al)	Zr 효율 (kg PE/g Zr)	Ti 효율 (kg PE/g Ti)
4	실시예 2	TMA(0):MMAO(2.4)	155.5	291.6
5	실시예 2	TMA(1.2):MMAO(2.4)	812.7	255.3
6	실시예 2	TMA(2.4):MMAO(2.4)	1228.2	249.4
7	실시예 3	TMA(0):MMAO(2.0)	100.9	203.1
8	실시예 3	TMA(2.0):MMAO(2.0)	684.6	270.4

Zr 효율은 조촉매 혼합물 중 TMA 하중에 매우 의존성인 반면, Ti 효율은 TMA가 존재하는지 여부에 관계없이 200 내지 300 kg PE/g의 범위로 유지된다. 조촉매로 MMAO를 단독 사용한 결과 200 kg PE/g Zr 미만의 Zr 효율이 야기되지만, TMA 및 MMAO의 조촉매 혼합물의 경우, Zr 효율은 500% 이상 증가된다.

실시예 9: 유동층에서의 중합

실시예 3의 촉매 전구체를 사용하여 유동층 반응기에서 수지 샘플을 제조하였다. 공정 조건 및 수지 특성을 표 3에 나타내었다.

[표 3]

공정 조건	
에틸렌 분압(psi(kPa))	154(1060)
이소펜탄 분압(psi(kPa))	29.6(204)
1-헥센/에틸렌 몰비(기체상)	0.0076
H ₂ /에틸렌 몰비(기체상)	0.0221
층 온도(℃)	85.0
MMAO(ppm)	90
TMA(ppm)	152
전체 생산성(kg PE/kg 촉매)	7688
Zr 효율(kg PE/g Zr)	787
Ti 효율(kg PE/g Ti)	286
수지 특성	
흐름 지수(I _{21.6})(g/10분)	13.9
MFR(I _{21.6} /I _{2.16})	110
밀도(g/cm ³)	0.952

본 발명의 태양들을 보다 상세히 이해하고 주지할 수 있도록 특정 바람직한 태양과 관련하여 본 발명을 기술하였지만, 본 발명을 이들 특정 태양으로 제한하는 것이 아니다. 반대로, 첨부한 청구의 범위에 의해 정의된 바와 같은 본 발명의 범위 내에 포함될 수 있듯이, 모든 변형, 수정 및 등가물이 포함되는 것이다.

우선권 서류를 포함하여 본원에 인용된 모든 특허, 시험 절차 및 기타 서류들은 개시 내용이 본 발명과 모순되지 않는 정도로 및 인용이 허용되는 모든 관할권에 대해 참고로 상세히 인용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 전이 금속의 비-메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체를 포함하는 촉매 전구체, 및 유기알루미늄 성분 및 개질 메틸알루미늄옥산 성분을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계;

(b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서 올레핀 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 제조하는 단계;

(c) 폴리올레핀의 하나 이상의 생성물 파라미터를 측정하는 단계; 및

(d) 상기 생성물 파라미터를 목적 생성물 파라미터와 비교한 것을 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계를 포함하는,

폴리올레핀의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 생성물 파라미터가 용융 흐름 속도를 포함하고, 목적 생성물 파라미터가 목적 용융 흐름 속도를 포함하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

용융 흐름 속도가 흐름 지수 I_{21.6} 인 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계가 용융 흐름 속도를 목적 용융 흐름 속도와 비교함을 포함하는 방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서,

생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계가, (d1) 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 적은 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키는 단계; 및 (d2) 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 큰 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시키는 단계 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

폴리올레핀이 비교적 고분자량 중합체 성분 및 비교적 저분자량 중합체 성분을 포함하고, 하나 이상의 생성물 파라미터가 고분자량 중합체 성분의 중량 분율을 포함하고, 목적 생성물 파라미터가 고분자량 중합체 성분의 목적 중량 분율을 포함하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

생성물 파라미터를 기준으로 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계가, 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 큰 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키거나, 또는 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 적은 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시키는 방법을 포함하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

접촉, 측정 및 변화시키는 단계를 각각 2회 이상 수행하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

유기알루미늄 성분이 하나 이상의 트리알킬알루미늄 화합물을 포함하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

트리알킬알루미늄 화합물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

유기알루미늄 성분중의 알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분중의 알루미늄의 몰비가 0.1 내지 50의 범위인 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 및 탄탈 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 티탄, 지르코늄 및 하프늄 중 하나 이상의 메탈로센을 하나 이상 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄 및 바나듐 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 지르코늄의 메탈로센을 하나 이상 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

올레핀 단량체가 80 중량% 이상의 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

올레핀 단량체가 하나 이상의 C_3-C_{10} 알파-올레핀 단량체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 생성물 파라미터가 용융 흐름비를 추가로 포함하고, 목적 생성물 파라미터가 목적 용융 흐름비를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

용융 흐름비가 $I_{21.6} / I_{2.16}$ 인 방법.

청구항 18.

(a) 전이 금속의 비-메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체를 포함하는 촉매 전구체, 및 유기알루미늄 성분 및 개질 메틸알루미늄옥산 성분을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계;

(b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서 올레핀 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 제조하는 단계;

(c) 폴리올레핀의 용융 흐름 속도를 측정하는 단계; 및

(d) 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 적은 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키거나, 또는 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 큰 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시키는 단계를 포함하는, 목적 용융 흐름 속도를 갖는 폴리올레핀의 제조 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

용융 흐름 속도가 흐름 지수 $I_{21.6}$ 인 방법.

청구항 20.

제 18 항에 있어서,

접촉, 측정 및 변화시키는 단계를 각각 2회 이상 수행하는 방법.

청구항 21.

제 18 항에 있어서,

유기알루미늄 성분이 하나 이상의 트리알킬알루미늄 화합물을 포함하는 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

트리알킬알루미늄 화합물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 23.

제 18 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 및 탄탈 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 티탄, 지르코늄 및 하프늄 중 하나 이상의 메탈로센을 하나 이상 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄 및 바나듐 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 지르코늄의 하나 이상의 메탈로센을 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 25.

제 18 항에 있어서,

올레핀 단량체가 80 중량% 이상의 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 26.

제 18 항에 있어서,

올레핀 단량체가 하나 이상의 C_3-C_{10} 알파-올레핀 단량체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 27.

(a) 전이 금속의 비-메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체를 포함하는 촉매 전구체, 및 유기알루미늄 성분 및 개질 메틸알루미늄옥산 성분을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계;

(b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서 올레핀 단량체와 접촉시켜 폴리올레핀을 제조하는 단계;

(c) 고분자량 중합체 성분 및 저분자량 중합체 성분 중 하나 이상의 중량 분율을 측정하는 단계; 및

(d) 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 큰 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 증가시키거나, 또는 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 적은 경우 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 감소시킴으로써 유기알루미늄 성분 대 개질 메틸알루미늄옥산 성분의 비를 변화시키는 단계를 포함하는,

비교적 고분자량 중합체 성분 및 비교적 저분자량 중합체 성분을 포함하고 고분자량 및 저분자량 중합체 성분의 목적 중량 분율을 갖는 폴리올레핀의 제조 방법.

청구항 28.

제 27 항에 있어서,

접촉, 측정 및 변화시키는 단계를 각각 2회 이상 수행하는 방법.

청구항 29.

제 27 항에 있어서,

유기알루미늄 성분이 하나 이상의 트리알킬알루미늄 화합물을 포함하는 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

트리알킬알루미늄 화합물이 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 31.

제 27 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀 및 탄탈 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 티탄, 지르코늄 및 하프늄 중 하나 이상의 메탈로센을 하나 이상 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 32.

제 31 항에 있어서,

이금속 촉매 전구체가 티탄 및 바나듐 중 하나 이상을 포함하는 비-메탈로센 성분, 및 지르코늄의 하나 이상의 메탈로센을 포함하는 메탈로센 성분을 포함하는 방법.

청구항 33.

제 27 항에 있어서,

올레핀 단량체가 80 중량% 이상의 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 34.

제 27 항에 있어서,

올레핀 단량체가 하나 이상의 $C_3 - C_{10}$ 알파-올레핀 단량체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 35.

(a) (i) (A) 티탄 및 바나듐 중 하나 이상의 비-메탈로센 화합물, 및 (B) 지르코늄의 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체; 및 (ii) (A) 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄으로부터 선택된 유기알루미늄 화합물, 및 (B) 개질 메틸알루미늄옥산을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계;

(b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서, 80 내지 99 중량%의 에틸렌 및 1 내지 20 중량%의 하나 이상의 $C_3 - C_{10}$ 알파-올레핀을 포함하는 단량체와 접촉시켜 폴리에틸렌을 제조하는 단계;

(c) 폴리올레핀의 용융 흐름 속도를 측정하는 단계; 및

(d) 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 적은 경우 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 비를 증가시키거나, 또는 용융 흐름 속도가 목적 용융 흐름 속도보다 큰 경우 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 비를 감소시키는 단계를 포함하는, 목적 용융 흐름 속도를 갖는 폴리에틸렌 공중합체의 제조 방법.

청구항 36.

(a) (i) (A) 티탄 및 바나듐 중 하나 이상의 비-메탈로센 화합물, 및 (B) 지르코늄의 메탈로센 화합물을 포함하는 이금속 촉매 전구체; 및 (ii) (A) 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄으로부터 선택된 유기알루미늄 화합물, 및 (B) 개질 메틸알루미늄옥산을 포함하는 조촉매를 혼합하여 활성화된 촉매를 수득하는 단계;

(b) 활성화된 촉매를 중합 조건하에서, 80 내지 99 중량%의 에틸렌 및 1 내지 20 중량%의 하나 이상의 $C_3 - C_{10}$ 알파-올레핀을 포함하는 단량체와 접촉시켜 폴리에틸렌을 제조하는 단계;

(c) 고분자량 중합체 성분의 중량 분율을 측정하는 단계; 및

(d) 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 큰 경우 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 비를 증가시키거나, 또는 고분자량 성분의 중량 분율이 목적 중량 분율보다 적은 경우 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 비를 감소시킴으로써 유기알루미늄 대 개질 메틸알루미늄옥산의 비를 변화시키는 단계를 포함하는,

고분자량 중합체 성분 및 저분자량 중합체 성분을 포함하고 고분자량 및 저분자량 중합체 성분의 목적 중량 분율을 갖는 폴리올레핀의 제조 방법.

도면

